

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012348855

WPI Acc No: 1999-154962/199914

XRAM Acc No: C99-045897

**Wool with anti-felting finish - obtained by pretreatment with
low-pressure plasma followed by treatment with an aqueous dispersion of
self-dispersing isocyanate**

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: JANSEN B; KUEMMELER F; THOMAS H

Number of Countries: 022 Number of Patents: 005

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 19736542 | A1 | 19990225 | DE 1036542 | A | 19970822 | 199914 B |
| WO 9910590 | A1 | 19990304 | WO 98EP5076 | A | 19980811 | 199916 |
| AU 9893410 | A | 19990316 | AU 9893410 | A | 19980811 | 199930 |
| EP 1005584 | A1 | 20000607 | EP 98946313 | A | 19980811 | 200032 |
| | | | WO 98EP5076 | A | 19980811 | |
| AU 730514 | B | 20010308 | AU 9893410 | A | 19980811 | 200119 |

Priority Applications (No Type Date): DE 1036542 A 19970822

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|-------------|----|--|---|-------------|--|
| DE 19736542 | A1 | | 6 | C08G-018/50 | |
|-------------|----|--|---|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|----|---|--|--------------|--|
| WO 9910590 | A1 | G | | D06M-015/568 | |
|------------|----|---|--|--------------|--|

Designated States (National): AU JP TR US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU
MC NL PT SE

| | | | | | |
|------------|---|--|--|--------------|----------------------------|
| AU 9893410 | A | | | D06M-015/568 | Based on patent WO 9910590 |
|------------|---|--|--|--------------|----------------------------|

| | | | | | |
|------------|----|---|--|--------------|----------------------------|
| EP 1005584 | A1 | G | | D06M-015/568 | Based on patent WO 9910590 |
|------------|----|---|--|--------------|----------------------------|

Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT

| | | | | | |
|-----------|---|--|--|--------------|----------------------------------|
| AU 730514 | B | | | D06M-015/568 | Previous Publ. patent AU 9893410 |
|-----------|---|--|--|--------------|----------------------------------|

Based on patent WO 9910590

Abstract (Basic): DE 19736542 A

NOVELTY - Wool with an anti-felting finish is obtained by subjecting dyed or undyed combed top wool to pretreatment with a low-pressure plasma and then treating it with an aqueous dispersion of self-dispersing isocyanate.

DETAILED DESCRIPTION - The self-dispersing isocyanates have an isocyanate content of 1-25% and are obtained by reacting (A) polyisocyanates with an average NCO functionality of 1.8-4.2 with (B) polyalkylene oxide-alcohols, -amines and/or -thiols of formula $R_1R_2N-(CHX-CHY-O)_n-CHX-CHY-2H$ (I) and optionally (C) other NCO-reactive compounds with actual or potential anionic or cationic groups, in which $n = 3-70$; X, Y = H or methyl (if X or Y is methyl, the other must be H); $R_1, R_2 = 1-6C$ alkyl or acyl (if $R_1 =$ acyl, R_2 may also be H), and $R_1 + R_2$ may be tetra-, penta- or hexa-methylene, optionally with one or two CH_2 groups replaced by O and/or NH and/or with 1 or 2 CH_2 groups substituted with methyl; Z = O, S or NH. An INDEPENDENT CLAIM is also included for self-dispersing isocyanates as described above.

USE - For the anti-felting treatment of wool.

ADVANTAGE - Pretreatment with plasma produces no effluent, unlike prior-art pretreatment with oxidising and/or reducing agents, and provides a very good antifelting treatment in combination with aqueous isocyanate dispersions. The polyisocyanates used have good handling properties and are stable for many months in the absence of moisture; they are readily dispersed in water without vigorous stirring, to give emulsions with a working time of up to 24 hrs.

Dwg.0/0

Title Terms: WOOL; ANTI; FELT; FINISH; OBTAIN; PRETREATMENT; LOW; PRESSURE; PLASMA; FOLLOW; TREAT; AQUEOUS; DISPERSE; SELF; DISPERSE; ISOCYANATE

Derwent Class: A25; A87; F06

International Patent Class (Main): C08G-018/50; D06M-015/568

International Patent Class (Additional): C08G-018/28; C08G-018/34;



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 197 36 542 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 36 542.6
㉔ Anmeldetag: 22. 8. 97
㉕ Offenlegungstag: 25. 2. 99

㉙ Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/50
C 08 G 18/66
C 08 G 18/38
C 08 G 18/34
D 06 M 10/10
D 06 M 15/564
// C08G 18/10,18/73,
18/75,18/76,18/79

DE 197 36 542 A 1

㉙ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉙ Erfinder:
Jansen, Bernhard, Dr., 51061 Köln, DE; Kümmeler,
Ferdinand, Dipl.-Ing., 51371 Leverkusen, DE;
Thomas, Helga, Dr., 52134 Herzogenrath, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Filzfrei ausgerüstete Wolle und selbstdispergierende Isocyanate hierfür

㉙ Die Erfindung betrifft filzfrei ausgerüstete Wolle und ein Verfahren zu deren Herstellung durch a) eine Vorbehandlung mit einem Niederdruckplasma und b) eine Nachbehandlung mit wäßrigen Dispersionen selbstdispergierender Isocyanate sowie für diesen Zweck verwendbare wasserdispersierbare Isocyanate.

DE 197 36 542 A 1

Die Erfindung betrifft filzfrei ausgerüstete Wolle, ein Verfahren zu deren Herstellung durch a) eine Vorbehandlung mit einem Niederdruckplasma b) eine Nachbehandlung mit wäßrigen Dispersionen selbstdispersierender Isocyanate sowie für diesen Zweck verwendbare wasserdispersierbare Isocyanate.

Isocyanate zur Filzfriausrüstung von Textilien sind seit langen bekannt und können beispielsweise, wie in DE-OS 19 04 802 beschrieben, in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden oder, wie in DE-OS 17 69 121 beschrieben, in wäßriger Dispersion mit Hilfe von Emulgatoren. Sowohl organische Lösungsmittel als auch gegebenenfalls abwasserbelastende Emulgatoren sind heute aus ökologischen und gewerbehygienischen Erwägungen nicht mehr zeitgemäß. Im folgenden wird daher entweder von selbstdispersierenden Isocyanaten die Rede sein oder von Formulierungen, welche mit möglichst wenig Lösungsmittel oder Emulgatoren als Hilfs- und Zusatzmittel auskommen.

FR 1.542.831 beschreibt die Behandlung von textilen Materialien mit Bädern, die Polymere oder Copolymere von Vinyl- oder Divinylverbindungen, eine wäßrige Dispersion von Isocyanaten, Ammoniumsalze oder Metallsalze und Tenside enthalten. Hierbei werden Hilfslösungsmittel verwendet. DE-OS 17 94 221 beschreibt die Behandlung von Fasermaterialien mit Isocyanatpräpolymeren, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten; diese Ausrüstung kann in Lösungsmitteln (Perchlorethylen) oder in wäßriger Emulsion unter Benutzung von Hilfsemulgatoren vorgenommen werden. US-P 3.847.543 offenbart ein Verfahren zur Filzfriausrüstung von Wolle, bei dem in wäßriger Dispersion gleichzeitig anwesend sind: aliphatische Isocyanate, OH-funktionelle Vernetzer und organometallische Katalysatoren. Obwohl dieses Verfahren in wäßriger Phase abläuft, sind Hilfslösungsmittel und Emulgatoren weiterhin erforderlich. DE-OS 44 15 451 (WO 95/30045) beschreibt ein Verfahren, in dem wasserdispersierbare Isocyanate zur Filzfriausrüstung von Wolle benutzt werden. Hier kann lösungsmittelfrei und ohne Emulgator gearbeitet werden, denn die verwendeten Isocyanate sind wasserdispersierbar. Die Beispiele beschreiben das erfindungsgemäße Verfahren jedoch dahingehend, daß die Wolle zuerst einer Vorbehandlung durch oxidierende Agenzien, gefolgt von einer Reduktionsbehandlung, unterworfen wird, bevor die wasserdispersierbaren Isocyanate zum Einsatz kommen. Selbstverständlich verursacht diese Vorbehandlung Abwasser, welche vorschriftsgemäß neutralisiert und geklärt werden müssen.

Ganz im Gegensatz dazu verursacht die vorliegende Erfindung aufgrund der Vorbehandlung durch Niederdruckplasma keinerlei Abwasser und ist ökologisch positiv zu beurteilen. Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß es oxidativer und/oder reduzierender Vorbehandlungsmittel nicht bedarf und eine sehr gute Filzfrei-Ausrüstung auf Wolle erzielt werden kann, wenn vor der Behandlung mit wäßrig dispersierten Isocyanaten eine Niederdruckplasma-Behandlung erfolgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist filzfrei ausgerüstete Wolle, die dadurch gekennzeichnet ist, daß gefärbter bzw. ungefärbter Wollkammzug

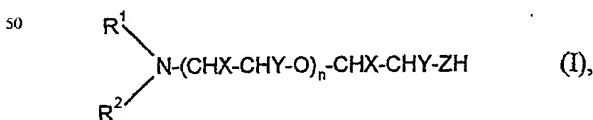
- a) in einer Vorbehandlung einem Niederdruckplasma ausgesetzt und
- b) mit wäßrigen Dispersionen selbstdispersierender Isocyanate nachbehandelt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Filzfriausrüstung von Wolle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß gefärbter bzw. ungefärbter Wollkammzug

- a) in einer Vorbehandlung einem Niederdruckplasma ausgesetzt und
- b) mit wäßrigen Dispersionen selbstdispersierender Isocyanate nachbehandelt wird.

Die selbstdispersierenden Isocyanate sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung; sie haben einen Isocyanatgehalt von 1 bis 25 Gew.-%, gerechnet als NCO (Molgewicht 42) und bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanate, und sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von:

- I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 mit
- II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und/oder -thiolen der Formel



- in der
- n eine Zahl von 3 bis 70 darstellt,
- X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten mit der Maßgabe, daß im Falle von Methyl nur einer der Reste X und Y Methyl und der andere Wasserstoff bedeutet,
- R¹ und R² unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Acyl bedeuten, wobei für den Fall, daß R¹ Acyl bedeutet, R² auch Wasserstoff sein kann und wobei weiterhin R¹ und R² gemeinsam Tetramethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen darstellen können, worin eine oder zwei Methylengruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei Methylengruppen durch Methyl substituiert sein können, und
- Z für O, S oder NH steht,
- sowie gegebenenfalls mit
- III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische bzw. kationische oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten.

Der Begriff "selbstdispersierend" im vorliegenden Zusammenhang bedeutet, daß die Gemische in einer Konzentration von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% in Wasser feinteilige Dispersionen mit Partikelgrößen von < 500 nm ergeben (gemessen mittels Ultrazentrifuge).

Als Ausgangsstoffe für die selbstdispersierenden Isocyanate kommen beispielsweise in Frage:

- I) Nicht modifizierte, aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Isocyanate der NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2. Bevorzugt eingesetzt werden aliphatische sowie cycloaliphatische Polyisocyanate welche Uretidion- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Oxadiazinstrukturen aufweisen und die in an sich bekannter Weise aus aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten hergestellt werden können. Geeignet sind zum Beispiel: 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4-Diisocyanato-dicyclohexylmethan oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate. Bei den bevorzugten Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Oxadiazingruppen aufweisenden Reaktionsprodukten dieser Diisocyanate handelt es sich um im wesentlichen aus trimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und aus den entsprechenden höheren Homologen bestehenden, Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanatgemischen mit einem NCO-Gehalt von 19 bis 24 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden, weitgehend Uretidiongruppenfreien, Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate des genannten NCO-Gehaltes eingesetzt, wie sie durch an sich bekannte, katalytische Trimerisierung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan unter Isocyanurat-Bildung erhalten werden und die vorzugsweise eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 3,2 bis 4,2 aufweisen: Bevorzugt sind auch die durch Reaktion von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem Unterschluß an Wasser in bekannter Weise erhaltenen, im wesentlichen Biuretgruppen aufweisenden trimeren Polyisocyanate mit einem NCO-Gehalt von 19 bis 24 Gew.-%. Weiter geeignete Polyisocyanate sind aliphatische oder aromatische Diisocyanate wie Hexamethyldiisocyanat, Toluylendiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, Diphenylmethandiisocyanat und deren höhere Homologe mit Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat- sowie Biuretgruppen.
- II) Unter den Polyalkylenoxid-Etheralkoholen, -Etheraminen und/oder -Etherthiolen der Formel (I) sind die Polyalkylenoxid-Etheralkohole bevorzugt. Die Polyalkylenoxid-Etheralkohole sind ein- oder mehrwertige, im statistischen Mittel 3 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthaltende Polyalkylenoxid-Etheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Polyalkylenoxid-Etheralkohole können beliebige sekundäre Amine oder Säureamide als Startermoleküle umgesetzt werden. Außerdem geeignet für die Alkoxylierungsreaktion sind auch heterocyclische Stickstoffverbindungen wie beispielsweise das Morpholin. Zu identischen Verbindungen kann man ebenfalls gelangen, indem man Morpholinoethanol als Starter für die Ethoxylierungsreaktion verwendet. Des weiteren als Starter verwendbar sind auch beispielsweise Acylierungsprodukte von Ethanolamin wie zum Beispiel Acetylethanolamin. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid, die einzeln oder in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.
- Bei den Polyalkylenoxid-Etheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether, reine Propylenpolyether oder um gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens eine Polyethersequenz aufweisen, die mindestens 3, im allgemeinen 3 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60 und besonders bevorzugt 7 bis 20 Alkylenoxideinheiten besitzen, und deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 60 Mol.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Mol.-%, aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Bevorzugte derartige Polyalkylenoxidpolyetheralkohole sind monofunktionelle, auf einem aliphatischen, stickstoffhaltigen Starter gemäß Struktur (I) gestartete Polyalkylenoxidpolyether, die im statistischen Mittel 6 bis 60 Ethylenoxideinheiten enthalten. Aus den Etheralkoholen können durch Umsetzung mit H_2S Etherthiole ($Z=S$) und mit NH_3 Etheramine ($Z=NH$) erhalten werden.
- III. Bei den weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, welche anionische bzw. kationische und/oder potentielle anionische oder kationische Gruppen enthalten, handelt es sich um:
- Hydroxylfunktionelle bzw. aminofunktionelle Verbindungen mit tertiären Amino-gruppen, wie sie in DE-OS-43 19 571 ausführlich beschrieben worden sind;
 - hydroxylfunktionelle bzw. aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, wie sie in DE-19 520 092 ausführlich beschrieben worden sind;
 - hydroxylfunktionelle bzw. aminofunktionelle Verbindungen mit Carboxylat- oder Sulfonatgruppen, deren Gegenionen Metallkationen aus der Alkali- oder Erdalkaligruppe oder Ammonium sind, wie sie in DE 195 20 092 ausführlich beschrieben worden sind;
 - hydroxylfunktionelle bzw. aminofunktionelle Verbindungen mit Ammoniumionen, die in an sich bekannter Weise durch Alkylierung oder Protonierung, wie in EP-A 0 582 166 beschrieben, aus den tertiären Aminogruppen der Verbindungen i) erhältlich sind.

Selbstverständlich können auch beliebige Gemische NCO-reaktiver Gruppen, sofern chemisch sinnvoll, beispielsweise aus den Gruppen i) und iv), etwa erhältlich durch teilweise Alkylierung tertiärer Aminogruppen, oder beispielsweise aus den Gruppen ii) und iv) erfindungsgemäß verwendet werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden nicht modifizierten Polyisocyanate können auch in Kombination mit externen ionischen oder nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. XIV/1, Teil 1, Seite 190-208 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961), in der US-PS

3.428.532 und EP-A 0 013 112 beschrieben. Die Emulgatoren werden in einer die Dispergierbarkeit gewährleistenden Menge eingesetzt. Falls zunächst Polyisocyanate I mit Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen umgesetzt werdend so kann diese Umsetzung in an sich bekannter Weise, unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von mindestens 2 : 1, im allgemeinen von 4 : 1 bis ca. 1000 : 1 erfolgen, wobei Polyether-modifizierte Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 vorzugsweise von 2,0 bis 4,0, einem Gehalt an aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 12,0 bis 21,5 Gew.-% und einem Gehalt an innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten (berechnet als C_2H_4O , Molekulargewicht = 44 g/mol) von 2 bis 20 Gew.-% wobei die Polyetherketten im statischen Mittel 3 bis 70 Ethylenoxideinheit aufweisen, erhalten werden.

Die Ausgangskomponenten können in beliebiger Reihenfolge unter Ausschluß von Feuchtigkeit, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, umgesetzt werden. Mit steigender Menge an Komponente (II) wird eine höhere Viskosität des Endproduktes erreicht, so daß in bestimmten Fällen (wenn die Viskosität stark ansteigt) ein Lösungsmittel zugesetzt werden kann, das vorzugsweise mit Wasser mischbar ist, aber gegenüber dem Polyisocyanat inert ist. Geeignete Lösungsmittel dieser Art sind: Alkyletheracetate, Glykoldiester, Toluol, Carbonsäureester, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

Durch die Mitverwendung an sich bekannter Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Mengen von 10 bis 1000 ppm, bezogen auf die Reaktionskomponenten, kann die Reaktion beschleunigt werden. Die Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 10°C und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 20°C und 80°C, durchgeführt. Die Reaktion wird durch Titration des NCO-Gehaltes oder durch Messung der IR-Spektren und Auswertung der NCO-Bande bei 2260–2275 cm^{-1} verfolgt und ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vorgegebener Stöchiometrie bei vollständigen Umsatz erreicht wird. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 24 Stunden ausreichend. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate.

In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische durch Mischen von

- 1) nicht modifizierten Polyisocyanaten I)
- 2) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit den unter III) genannten NCO-reaktiven Verbindungen, wobei das Äquivalentverhältnis der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von III) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente II) 1 : 1 bis 1 : 1000 beträgt, erhalten werden, und
- 3) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten I) mit Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen, -aminen und/oder -thiolen II), wobei das Äquivalentverhältnis der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente II zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1 : 1 bis 1 : 1000 beträgt, erhalten werden,

herzustellen. Dabei sind die Anzahl der NCO-reaktiven Äquivalente Polyethergehalt, der NCO-Gehalt und die NCO-Funktionalität durch entsprechende Einwaagen vom Fachmann so einzustellen, daß das erhaltene Gemisch die für die Wasserdispergierbarkeit erforderliche Zusammensetzung hat, wobei insbesondere die bereits genannten Vorzugsbereiche gelten.

Die selbstdispergierbaren Polyisocyanatgemische sind technisch gut handhabbar und viele Monate unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerstabil.

Erfindungsgemäß werden die selbstdispergierbaren Polyisocyanatgemische vorzugsweise ohne organische Lösungsmittel eingesetzt. Sie sind bei Temperaturen bis 100°C in Wasser sehr leicht zu emulgieren. Der Wirkstoffgehalt der Emulsion kann bis 70 Gew.-% betragen. Es ist aber vorteilhafter, Emulsionen mit einem Wirkstoffgehalt von 1 bis 50 Gew.-% herzustellen, die dann vor der Dosierstelle gegebenenfalls weiter verdünnt werden können. Zur Emulgierung eignen sich die in der Technik üblichen Mischaggregate (Rührer, Mischer mit Rotor-Stator-Prinzip und z. B. Hochdruckemulgiermaschinen).

Die bevorzugten selbstdispergierbaren Polyisocyanate sind selbstemulgierend, d. h. sie lassen sich nach Zugabe zur Wasserphase ohne Einwirkung hoher Scherkräfte leicht emulgieren. In der Regel reicht ein statischer Mischer aus. Die erhaltenen Emulsionen besitzen eine Verarbeitungszeit von bis zu 24 Stunden, die von der Struktur der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate, insbesondere von deren Gehalt an basischen N-Atomen abhängt.

Beispiele

A) Selbstdispergierende Isocyanate

Selbstdispergierendes Isocyanat 1 (zum Vergleich)

85 Gew.-Teile eines Isocyanates mit dem NCO-Gehalt von 22,5%, bestehend im wesentlichen auf trimerem Hexamethylendiisocyanat, wurden bei 60°C mit 15 Gew.-Teilen eines Polyethylenglykolmonomethylethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 umgesetzt. Das entstehende Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 17% und eine Viskosität von 1500 mPa · s bei 25°C. Das Produkt ließ sich durch einfaches Rühren mit einem Glasstab sehr gut in einem Becherglas mit Wasser dispergieren. Rechnerische NCO-Funktionalität: $F = 2,70$.

Selbstdispergierendes Isocyanat 2 (erfindungsgemäß)

85 Gew.-Teile eines Isocyanates mit dem NCO-Gehalt von 22,5%, bestehend im wesentlichen aus trimerem Hexamethylendiisocyanat, wurden bei 60°C mit 15 Gew.-Teilen eines auf Morpholin gestarteten Ethylenoxid-Polyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 420 umgesetzt. Das entstehende Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 16,5% und eine Viskosität von 2550 mPa · s bei 25°C.

Rechnerische NCO-Funktionalität: $F = 2,76$.

Selbstdispersierendes Isocyanat 3 (erfindungsgemäß)

65 Gew.-Teile eines Isocyanates mit einem Isocyanatgehalt von 22,5%, bestehend im wesentlichen aus trimerem Hexamethyldiisocyanat, wurden bei 60°C mit 35 Gew.-Teilen eines oben beschriebenen, auf Morpholin gestarteten Ethylenoxid-Polyethers umgesetzt. Das Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 10,9% und eine Viskosität von 4400 mPa · s bei 25°C. Rechnerische NCO-Funktionalität: $F = 2,52$.

Selbstdispersierendes Isocyanat 4 (erfindungsgemäß)

50 Gew.-Teile eines Isocyanates mit einem Isocyanatgehalt von 22,5%, bestehend im wesentlichen aus trimerem Hexamethyldiisocyanat, wurden bei 60°C mit 50 Gew.-Teilen eines oben beschriebenen, auf Morpholin gestarteten Ethylenoxid-Polyethers umgesetzt. Das Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 6,2% und eine Viskosität von 7080 mPa · s bei 25°C. Rechnerische NCO-Funktionalität: $F = 1,84$.

Die erfindungsgemäßen selbstdispersierenden Isocyanate ließen sich ebenfalls sehr gut mit einem Glasstab in einem Becherglas mit Wasser dispergieren.

B) Versuche zur Filzfreiausrüstung

Zum Vergleich der Isocyanate auf Filzfreiausrüstung wurde feuchter Wollkammzug, wie in DE 196 16 776 beschrieben, einer Plasmabehandlung unterworfen und dann nach dem Ausziehverfahren mit einer gepufferten wäßrigen Dispersion der oben unter A) beschriebenen selbstdispersierenden Isocyanate behandelt. Der Wollkammzug wurde nach Ausspülen und Trocknen nach dem "Aachener Filzkugelttest" gemäß IWTO 20-69 untersucht. Dabei wurde eine Kammzugprobe unter filzbildenden Bedingungen beansprucht; der Durchmesser der resultierenden Kugel ist ein Maß für die Filzneigung der ausgerüsteten Wollproben (je größer, desto besser). Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

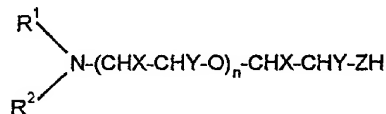
| Selbstdispersierendes Isocyanat No. | Mittelwert des Filzkugeldurchmessers | Bemerkungen |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------|

| | | |
|---|-------|-----------------|
| 1 | 2,621 | Vergleich |
| 2 | 2,483 | erfindungsgemäß |
| 3 | 2,767 | " |
| 4 | 2,578 | " |

Patentansprüche

1. Filzfrei ausgerüstete Wolle, **dadurch gekennzeichnet**, daß gefärbter bzw. ungefärbter Wollkammzug
 - a) in einer Vorbehandlung einem Niederdruckplasma ausgesetzt und
 - b) mit wäßrigen Dispersionen selbstdispersierender Isocyanate nachbehandelt wird.
2. Filzfrei ausgerüstete Wolle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Nachbehandlung verwendeten selbstdispersierenden Isocyanate einen Isocyanatgehalt von 1 bis 25% aufweisen, gerechnet als NCO mit dem Molgewicht 42 und bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanate, und durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

- I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 mit
- II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und/oder -thiolen der Formel



(I),

in der

n eine Zahl von 3 bis 70 darstellt,

X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten mit der Maßgabe, daß im Falle von Methyl nur einer der Reste X und Y Methyl und der andere Wasserstoff bedeutet,

R¹ und R² unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Acyl bedeuten, wobei für den Fall, daß R¹ Acyl bedeutet, R² auch Wasserstoff sein kann und wobei weiterhin R¹ und R² ge-

meinsam Tetramethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen darstellen können, worin eine oder zwei Methylengruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei Methylengruppen durch Methyl

substituiert sein können, und

Z für O, S oder NH steht,

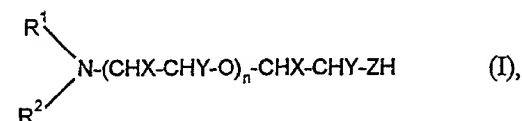
sowie gegebenenfalls mit

III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische bzw. kationische oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten, erhältlich sind.

3. Selbstdispersierende Isocyanate mit einem Isocyanatgehalt von 1 bis 25%, gerechnet als NCO mit einem Molekulargewicht 42 und bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanate, erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

I) organischen Polyisocyanaten mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2 mit

II) Polyalkylenoxidalkoholen, -aminen und/ oder -thiolen der Formel



in der

n eine Zahl von 3 bis 70 darstellt,

X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten mit der Maßgabe, daß im Falle von Methyl nur einer der Reste X und Y Methyl und der andere Wasserstoff bedeutet,

R¹ und R² unabhängig voneinander geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Acyl bedeuten, wobei für den Fall, daß R¹ Acyl bedeutet, R² auch Wasserstoff sein kann und wobei weiterhin R¹ und R² ge-

meinsam Tetramethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen darstellen können, worin eine oder zwei Methylengruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei Methylengruppen durch Methyl

substituiert sein können, und

Z für O, S oder NH steht,

sowie gegebenenfalls mit

III) weiteren NCO-reaktiven Verbindungen, die anionische bzw. kationische oder potentiell anionische oder kationische Gruppen enthalten.

4. Filzfrei ausgerüstete Wolle gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polyisocyanate I) aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Isocyanate sind.

5. Filzfrei ausgerüstete Wolle gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyalkylenoxidalkohole, -amine und/oder -thiole II) Polyetherketten eines mittleren Molekulargewichtes von bis zu 3500 (Zahlenmittel) aufweisen und diese aus Alkylenoxid-Einheiten aufgebaut sind.

6. Filzfrei ausgerüstete Wolle gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die NCO-reaktiven Verbindungen III) Hydroxyl-, Amino- und/oder Mercaptogruppen aufweisen und zusätzlich tertiäre Aminogruppen oder deren protonierte oder alkylierte Varianten bzw. Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen oder durch Salzbildung erhaltene Carboxylat- oder Sulfonatgruppen enthalten können.

7. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß gefärbter oder ungefärbter Wollkammzug

a) in einer Vorbehandlung einem Niederdruckplasmas ausgesetzt und

b) mit wäßrigen Dispersionen selbstdispersierender Isocyanate nachbehandelt wird.

8. Verfahren zur Filzfreiausrüstung von Wolle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung b) des im Verfahrensschritt a) vorbehandelten gefärbten oder ungefärbten Wollkammzug diskontinuierlich im Auszugverfahren oder kontinuierlich durch Tauchen, Walzenauftrag, Foulardieren, Aufsprühen oder Aufspritzen erfolgt.